

ADHESIVE COMPOSITION

Patent Number: JP9194811
Publication date: 1997-07-29
Inventor(s): SASAKI MASASHI; NITTA KIMIYOSHI; YOSHII YUJI; FURUSAWA MICHIIYUKI
Applicant(s): SUMITOMO CHEM CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9194811
Application Number: JP19960003886 19960112
Priority Number(s):
IPC Classification: C09J131/04 ; C09J175/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a one-pack type adhesive composition maintaining the ordinary adhesives and waterproof adhesiveness at a fully satisfiable high level, and having improved heat resistance creep property, and excellent in workability.
SOLUTION: This adhesive composition contains. (A) an ethane-vinyl acetate- multifunctional copolymer aqueous emulsion contg. ethylene-vinyl acetate- multifunctional copolymer as a polymer component, wherein ethylene, vinyl acetate, and multifunctional are monomer essential components, wt. ratio of ethylene/vinyl acetate is (5-10)/(95/60), that of multifunctional monomer/vinyl acetate is (0.05-0.2)/100, and toluene insoluble of the copolymer is not less than 70wt.%, and (B) an anionic polyurethane aqueous emulsion in the ratio of component A to B of (90-50)/(10-50) based on solid content.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-194811

(43) 公開日 平成9年(1997)7月29日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 131/04	J C G		C 0 9 J 131/04	J C G
175/04	J E Z		175/04	J E Z
// C 0 8 F 218/08	M L H		C 0 8 F 218/08	M L H

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-3886	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成8年(1996)1月12日	(72) 発明者	佐々木 雅志 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	新田 公善 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	吉井 右治 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 久保山 隆 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物。

(A): エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B): アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物。

(A):エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B):アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、接着剤組成物に関するものである。更に詳しくは、本発明は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物に関するものである。なお、耐熱クリープ性は、特に建材用などの接着剤が具備すべき特に重要な特性である。

【0002】

【従来の技術】エチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョンを主成分とする接着剤は、常態接着性及び耐水接着性に優れ、プラスチック、紙、アルミニウム箔などの同種材料又は異種材料間の接着用途に広く使用されている。しかしながら、従来のエチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョン接着剤には、耐熱クリープ性に劣るという問題があった。かかる問題を解消する技術として、エチレン-酢酸ビニル系共重合体エマルジョンとアニオン性ポリウレタン水性エマルジョンを組み合わせて用いる方法が開示されている(たとえば、特開昭60-163981号公報参照)。しかしながら、この技術においても、耐熱クリープ性に対する近年の高度化した要求水準に照らすとき、必ずしも満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する点に存するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、下記(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)である接着剤組成物に係るものである。

【0005】

(A):エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン

(B):アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン

【発明の実施の形態】本発明の(A)なる成分は、エチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーを必須の構成成分とするエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンであって、該共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比が(5~40)/(95~60)であり、多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比が(0.05~0.2)/100であり、かつ該共重合体のトルエン不溶分が70重量%以上であるエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンである。

【0006】共重合体中のエチレン/酢酸ビニルの重量比は(5~40)/(95~60)である。エチレンが過少(酢酸ビニルが過多)であると低温接着性に劣り、一方エチレンが過多(酢酸ビニルが過少)であると耐熱クリープ性に劣る。

【0007】共重合体中の多官能性モノマー/酢酸ビニルの重量比は(0.05~0.2)/100である。多官能性モノマーが過少であると耐熱クリープ性に劣り、一方多官能性モノマーが過多であると重合の際、安定なエマルジョンが得られ難い。

【0008】本発明における多官能性モノマーとは、共重合体の構成成分となった場合に、二個以上のエチレン性二重結合を供給し得るモノマーを意味し、具体的にはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレートなどを例示することができる。

【0009】エチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体は、必須の構成成分であるエチレン、酢酸ビニル及び多官能性モノマーに加えて、酢酸ビニルの他に共重合可能なビニルエステル、塩化ビニル、(メタ)アクリル酸エステル等を酢酸ビニル100部に対して50部を超えない範囲で使用した共重合体であってもよい。

【0010】更に、共重合可能な官能基を有するビニルモノマー、たとえば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド

ド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スルホン酸アリル、スルホン酸ビニル及びこれらの塩などを10重量%を超えない範囲で使用した共重合体であってもよい。

【0011】本発明のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体は、トルエン不溶分が70重量%以上、好ましくは79重量%以上のものである。トルエン不溶分が過少であると耐熱クリープ性に劣る。なお、トルエン不溶分は、共重合体の皮膜0.5gを100ccのトルエンを用いて95℃で3時間抽出した後、300メッシュの金網によりろ過回収される不溶分の重量を測定し、下式により求めた。

【0012】トルエン不溶分(重量%) = $\{ (残渣重量 g) / (皮膜重量 g) \} \times 100$

【0013】本発明のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体をポリマー成分として含有するエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョンは、通常の乳化重合により製造することができる。たとえば、部分ケン化ポリビニルアルコールを乳化剤に用い、還元剤に塩化第一鉄、酸化剤に過酸化水素を用いたレドックス反応により、エチレン、酢酸ビニル、多官能性モノマーを共重合させる方法がある。なお、(A)として、該当する市販品を用いることもできる。

【0014】本発明の(B)なる成分は、アニオン性ポリウレタン水性エマルジョンである。すなわち、ウレタン樹脂の主鎖又は側鎖にスルホン酸塩又はカルボン酸塩などを導入して水に再乳化させたものである。なお、(B)として、該当する市販品を用いることもできる。

【0015】本発明の接着剤組成物は、上記の(A)及び(B)を含有し、その(A)/(B)の割合が(90~50)/(10~50)(ただし、固形分基準とする。)、好ましくは(90~50)/(10~50)であるものである。(A)が過少(B)が過多)であるとウェットタック性などに劣り、更にコスト的に不利となる。一方(A)が過多(B)が過少)であると目的とする耐熱クリープ性が得られない。

【0016】本発明の接着剤組成物を得るには、(A)と(B)の所定量を混合・攪拌すればよい。なお、該接着剤組成物には、(A)及び(B)に加えて、必要に応じて、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アジリジン化合物などの硬化剤、増粘剤、溶剤、可塑剤、充填剤などの一般に水性接着剤に使用される添加剤も含有しめることができる。なお、本発明の接着剤は、硬化剤を用いてもよいが、硬化剤を用いない場合でも、実用上十分な耐熱クリープ性が得られるという優れた特徴を有している。

【0017】本発明の接着剤組成物は、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物であり、

木材と塩化ビニルシートの接着などに適用され得る。なお、上記被着体の他に塩化ビニルフィルム及びシート、ポリスチレン、表面処理を施したポリエチレン、ポリプロピレンなどのプラスチック素材、紙、繊維及び木材などのセルロース素材、コンクリート、スレート及び珪カル板などの無機質素材、アルミニウム箔などの被着体の同種材料又は異種材料同士の接着剤としても最適に使用され得る。

【0018】

【実施例】次に、本発明を実施例により説明する。

【0019】実施例 1

ケン化度88モル%、平均重合度1,500のポリビニルアルコールを酢酸ビニルに対して4.89部(重量部、以下同様)多官能性モノマー：トリアリルイソシアヌレート0.1部を用いて乳化重合法により、酢酸ビニル83%、エチレン17%、酢酸ビニルに対してトリアリルイソシアヌレート0.1%、ポリマーのトルエン不溶分が90%、樹脂固形分55%、pHが5.0のエチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体エマルジョンを得た。このエマルジョンの樹脂固形分80部に対しアニオン性ポリウレタンエマルジョン、ディスパコールKA-8584(住友バイエルウレタン(株)製、樹脂固形分50%)を樹脂固形分換算で20部添加し、更にこの混合物100部にトルエン3.7部、ポリアクリル酸ナトリウム3部を添加して接着剤組成物を調製した。この接着剤をラワン合板(JAS2類、厚さ2.5mm)に110g/m²(見かけ)の割合で塗布し、塩化ビニルシート(半硬質木目ダブリング、厚さ0.2mm)を貼り、50kg/900cm²の圧力、23℃下で24時間圧縮した後解圧して7日間養生させて塩化ビニル化粧板を作成し、下記(1)~(3)の評価、測定を行った。結果を表1に示した。

【0020】(1)常態接着力

23℃で25mm幅の試験片について180°角、速度200min/mmで剥離試験を行った。

【0021】(2)耐水接着力

水に23℃下24時間浸漬した後、濡れたままで常態接着力試験と同様な方法で試験を行った。

【0022】(3)耐熱クリープ性

25mm幅の試験片を80℃のオーブン内で90°角に500gの荷重をかけ1時間後における塩化ビニルシートの剥離長を求めた。

【0023】実施例2~実施例5

表1に示す条件としたこと以外は実施例1と同様に行った。ただし、実施例3においては、実施例1の配合物100重量部にケミタイトDZ-22E(日本触媒化学工業社製 硬化剤)5重量部を用いた。結果を表1に示した。

【0024】比較例1~3

表1に示す条件としたこと以外は実施例1と同様に行っ

た。結果を表2に示した。

【0025】結果から次のことがわかる。本発明の条件を充足するすべての実施例は、すべての評価項目において満足すべき結果を示している。一方、多官能性モノマーを用いないか、又は用いてもトルエン不溶分が過少な

比較例1及び2、並びに、(A)/(B)の比率が過大な比較例3は、いずれも耐熱クリープ性に劣る。

【0026】

【表1】

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
(A) *1					
多官能性モノマー(M) *2	M1	M1	M1	M1	M2
重量比					
エチレン/酢ビ*3	18/82	←	←	←	←
M/酢ビ	0.1/100	0.2/100	0.1/100	0.1/100	0.1/100
トルエン不溶分 wt%	90	92	90	90	79
(A)/(B) 重量比*4	80/20	80/20	70/30	80/20	80/20
評価					
常態接着力 kg/2.5cm	4.3	4.1	4.4	4.1	4.0
耐水接着力 kg/2.5cm	1.6	1.3	1.4	2.6	1.3
耐熱クリープ性 mm/hr	1	1	1	< 1	1

【0027】

【表2】

	比 較 例		
	1	2	3
(A) *1			
多官能性モノマー(M) *2	-	M1	M1
重量比			
エチレン/酢ビ*3	15/85	18/82	15/85
M/酢ビ	0/100	0.02/100	0.1/100
トルエン不溶分 wt%	53	60	90
(A)/(B) 重量比*4	83/17	80/20	95/5
評価			
常態接着力 kg/2.5cm	4.0	4.2	4.1
耐水接着力 kg/2.5cm	1.6	1.3	1.2
耐熱クリープ性 mm/hr	27	14	35

官能性モノマー系共重合体

*2 多官能性モノマー(M)

M1：トリアリルイソシアヌレート

M2：ジアリルフタレート

*3 酢ビ：酢酸ビニル

*4 (A)/(B)比：エチレン-酢酸ビニル-多官能性モノマー系共重合体水性エマルジョン/アニオン性ポリウレタン水性エマルジョン重量比(固形分基準)

【0029】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、常態接着性及び耐水接着性を十分に満足できる高い水準に維持し、かつ耐熱クリープ性を向上させた接着剤組成物であって、しかも作業性に優れた一液タイプの接着剤組成物を提供する点に存することができた。

【0028】*1 (A)：エチレン-酢酸ビニル-多

フロントページの続き

(72)発明者 古沢 道幸

千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

DERWENT- 1997-431708

ACC-NO:

DERWENT- 200241

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive composition for adhering wood and PVC sheets, etc.
- comprises ethylene!=vinyl! acetate=polyfunctional monomer
copolymer aqueous emulsion and anionic polyurethane aqueous
emulsion, giving high levels of dry and water resistant
adhesion, etc.

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]**PRIORITY-DATA:** 1996JP-0003886 (January 12, 1996)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09194811	A July 29, 1997	N/A	004	C09J 131/04C09J 131/04
JP 3289587	B2 June 10, 2002	N/A	004	

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09194811A	N/A	1996JP-0003886	January 12, 1996
JP 3289587B2	N/A	1996JP-0003886	January 12, 1996
JP 3289587B2	Previous Publ.	JP 9194811	N/A

INT-CL (IPC): C08F218/08, C09J131/04 , C09J175/04**ABSTRACTED-PUB-NO:** JP 09194811A**BASIC-ABSTRACT:**

An adhesive composition containing (A) and (B) below at a ratio of (A)/(B) of (90-50)/(10-50) (on the solid component basis) is new. (A) is an ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer copolymer aqueous emulsion with a toluene-insoluble component of at least 70 wt.% and a weight ratio of ethylene/vinyl acetate of (5-40)/(95-60) and a weight ratio of polyfunctional monomer/vinyl acetate of (0.05-0.2)/100 containing ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer copolymer consisting essentially of ethylene, vinyl acetate and a polyfunctional monomer as the polymer component. ~~B is anionic polyurethane aqueous emulsion.~~

USE - ~~The one pack adhesive compositions are useful for adhering wood.~~

~~and PVC sheets and between identical or different materials of PVC films and sheets, polystyrene, surface-treated polyethylene, polypropylene, paper, fibres, wood, concrete, slate, calcium silicate boards and aluminium foils.~~

~~ADVANTAGE - The adhesive compositions have sufficiently satisfactory high levels of dry and water resistant adhesion properties, improved heat resistant creep properties and excellent workability.~~

CHOSEN- Dwg.0/0

DRAWING:

TITLE- ADHESIVE COMPOSITION ADHERE WOOD PVC SHEET COMPRISE

TERMS: POLYETHYLENE POLYVINYL MONOMER COPOLYMER AQUEOUS EMULSION
ANION POLYURETHANE AQUEOUS EMULSION HIGH LEVEL DRY WATER
RESISTANCE ADHESIVE

DERWENT-CLASS: A17 A81 G03

CPI- A04-A03; A04-B01E; A04-F09; A04-G08A; A05-G01E; A07-A04E;

CODES: A07-B03; A07-B04; A12-A05B2; A12-A05F; G03-B02D2; G03-B02D3;
G03-B02E4;

ENHANCED- Polymer Index [1.1] 018 ; R00338 G0544 G0022 D01 D12 D10
POLYMER- D51 D53 D58 D69 D82 C1 7A ; H0000 ; S9999 S1581 ; P1796
INDEXING: P1809 Polymer Index [1.2] 018 ; R00708 G0102 G0022 D01 D02
D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 ; H0000 ; P1741 ;
P1752 Polymer Index [1.3] 018 ; R00964 G0044 G0033 G0022
D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ; H0000 ; P1150 ; P1343
Polymer Index [1.4] 018 ; K9676*R ; K9574 K9483 ; N9999
N5721*R Polymer Index [2.1] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022
D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82 ; H0000 ; P1150 ; P1161
Polymer Index [2.2] 018 ; K9676*R ; K9574 K9483 ; N9999
N5721*R Polymer Index [2.3] 018 ; B9999 B5276*R Polymer
Index [3.1] 018 ; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10
D51 D53 D58 D82 ; R00835 G0566 G0022 D01 D11 D10 D12 D51
D53 D58 D63 D84 F41 F89 ; G0817*R D01 D51 D54 G0975*R D55
H0215 ; R05364 G0975 D01 D12 D10 D23 D22 D27 D31 D45 D51
D55 D57 D58 D76 D92 F19 F34 H0215 ; H0033 H0011 ; S9999
S1025 S1014 ; P1150 Polymer Index [3.2] 018 ; P1592*R F77
D01 ; K9632 K9621 ; S9999 S1025 S1014 Polymer Index [3.3]
018 ; ND01 ; K9745*R ; Q9999 Q6644*R ; K9676*R ; K9609
K9483 ; K9574 K9483 ; K9563 K9483 ; K9518 K9483 ; K9994
K9483 ; K9610 K9483 ; K9552 K9483 ; B9999 B5301 B5298
B5276 ; B9999 B4706*R B4568 ; B9999 B4682 B4568 ; B9999
B3872 B3838 B3747 Polymer Index [3.4] 018 ; R00862 D01 D02
D11 D10 D19 D18 D31 D50 D76 D87 ; A999 A635 A624 A566 ;
A999 A771 Polymer Index [4.1] 018 ; R24001 G0282 G0271
G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D61 D83 F36 F35 Na
1A ; H0000 ; A999 A782 ; A999 A635 A624 A566 ; P0088

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1997-138368

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to an adhesives constituent. Furthermore, in detail, this invention is the adhesives constituent which maintained to the high level with which it can fully be satisfied of an ordinary state adhesive property and a waterproof adhesive property, and raised heat-resistant creep nature, and relates to the adhesives constituent of the 1 liquid type which was moreover excellent in workability. In addition, especially heat-resistant creep nature is an especially important property that the adhesives for building materials etc. should possess.

[0002]

[Description of the Prior Art] The adhesives which make an ethylene-vinyl acetate system copolymer emulsion a principal component are excellent in an ordinary state adhesive property and a waterproof adhesive property, and are widely used for the adhesion use between of-the-same-kind material, such as plastics, paper, and an aluminum foil, or a dissimilar material. However, there was a problem of being inferior to heat-resistant creep nature in the conventional ethylene-vinyl acetate system copolymer emulsion adhesives. The method of using as technology which solves this problem combining an ethylene-vinyl acetate system copolymer emulsion and an anionic polyurethane aqueous emulsion is indicated (for example, refer to JP,60-163981,A.). However, in this technology, when comparing with the level of aspiration which the recent years to heat-resistant creep nature developed, it was not what can not necessarily be satisfied.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of this present condition, the technical problem which this invention makes solution ***** is the adhesives constituent which maintained to the high level with which it can fully be satisfied of an ordinary state adhesive property and a waterproof adhesive property, and raised heat-resistant creep nature, and consists in the point of offering the adhesives constituent of the 1 liquid type which was moreover excellent in workability.

[0004]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention contains following (A) and (B), and relates to the adhesives constituent of the (A)/(B) which is /(90-50) (10-50) (however, it considers as solid-content criteria.) comparatively.

(A): It is the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer aqueous emulsion which contains the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer which makes an indispensable constituent ethylene, vinyl acetate, and a polyfunctional monomer as a polymer component. The weight ratio of the ethylene/vinyl acetate in this copolymer is (5-40)/(95-60). The ethylene-vinyl-acetate-polyfunctional monomer system copolymer aqueous emulsion whose toluene insoluble of this copolymer the weight ratio of a polyfunctional monomer / vinyl acetate is (0.2 [0.05-])/100, and is 70 % of the weight or more (B): Anionic polyurethane aqueous emulsion. [0005]

[Embodiments of the Invention] (A) A of this invention The becoming component is an ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer aqueous emulsion which contains the ethylene-vinyl

acetate-polyfunctional monomer system copolymer which makes an indispensable constituent ethylene, vinyl acetate, and a polyfunctional monomer as a polymer component. The weight ratio of the ethylene/vinyl acetate in this copolymer is (5-40)/(95-60). It is the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer aqueous emulsion whose toluene insoluble of this copolymer the weight ratio of a polyfunctional monomer / vinyl acetate is (0.2 [0.05-])/100, and is 70 % of the weight or more.

[0006] The weight ratio of the ethylene/vinyl acetate in a copolymer is (5-40)/(95-60). It is inferior to a low-temperature adhesive property in ethylene being [too little / (vinyl acetate is excessive)], and is inferior to heat-resistant creep nature in on the other hand ethylene being excess (too little / vinyl acetate /).

[0007] The weight ratio of the polyfunctional monomer / vinyl acetate in a copolymer is (0.2 [0.05-])/100. It is inferior to heat-resistant creep nature in too little [a polyfunctional monomer], and on the other hand, in case it is it a polymerization that a polyfunctional monomer is excessive, a stable emulsion is hard to be obtained.

[0008] The polyfunctional monomer in this invention means the monomer which can supply two or more ethylene nature double bonds when it becomes the constituent of a copolymer, and a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, a diallyl phthalate, etc. can specifically be illustrated.

[0009] An ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer may be a copolymer which used the vinyl ester and vinyl chloride which can be copolymerized besides vinyl acetate, the acrylic ester (meta), etc. in the range which does not exceed the 50 sections to the vinyl acetate 100 section in addition to the ethylene, the vinyl acetate, and the polyfunctional monomer which are an indispensable constituent.

[0010] Furthermore, you may be the copolymer which used the vinyl monomer which has the functional group which can be copolymerized, for example, (meta), an acrylic acid, a crotonic acid, a maleic acid, an itaconic acid, an acrylamide, N-methylol acrylamide, N-butoxy methylacrylamide, 2-hydroxyethyl methacrylate, glycidyl methacrylate, a sulfonic-acid allyl compound, sulfonic-acid vinyls, these salts, etc. in the range which does not exceed 10 % of the weight.

[0011] The toluene insoluble of the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer of this invention is 79% of the weight or more of a thing preferably 70% of the weight or more. It is inferior to heat-resistant creep nature in too little [a toluene insoluble]. In addition, after the toluene insoluble extracted 0.5g of coats of a copolymer at 95 degrees C for 3 hours using 100 cc toluene, it measured the weight of the insoluble matter by which filtration recovery is carried out at the wire gauze of 300 meshes, and found it by the lower formula.

[0012] Toluene-insoluble (% of the weight) = [(residue weight g)/(coat weight g)] x 100. [0013] The ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer aqueous emulsion which contains the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer of this invention as a polymer component can be manufactured according to the usual emulsion polymerization. For example, there is the method of carrying out copolymerization of ethylene, vinyl acetate, and the polyfunctional monomer according to the redox reaction which used partial saponification polyvinyl alcohol for the emulsifier, used ferrous chloride for the reducing agent and used the hydrogen peroxide for the oxidizer. In addition, the corresponding commercial elegance can also be used as (A).

[0014] The component (B) B of this invention Becoming is an anionic polyurethane water emulsion. That is, a sulfonate or a carboxylate is introduced into the principal chain or side chain of a urethane resin, and water is made to re-emulsify. In addition, the corresponding commercial elegance can also be used as (B).

[0015] The adhesives constituent of this invention contains the above-mentioned (A) and (B), and the rates of the (A)/(B) are (90-50)/(10-50) (however, it considers as solid-content criteria.), and the thing which is /(90-50) (10-50) preferably. It is inferior to wet tack nature etc. in (A) being [too little / ((B) is excessive)], and becomes still more disadvantageous in cost. The heat-resistant creep nature made into the purpose for (A) to be excess (too little [(B)]) on the other hand is not obtained.

[0016] What is necessary is just to mix and stir the specified quantity of (A) and (B), in order to obtain

the adhesives constituent of this invention. In addition, in addition to (A) and (B), content bundle ***** is made also as for additives generally used for aqueous adhesives, such as curing agents, such as an epoxy resin, melamine resin, and an aziridine compound, a thickener, a solvent, a plasticizer, and a bulking agent, to this adhesives constituent if needed. In addition, although a curing agent may be used for the adhesives of this invention, even when not using a curing agent, they have the outstanding feature that practically sufficient heat-resistant creep nature is obtained.

[0017] The adhesives constituent of this invention is an adhesives constituent which maintained to the high level with which it can fully be satisfied of an ordinary state adhesive property and a waterproof adhesive property, and raised heat-resistant creep nature, is an adhesives constituent of the 1 liquid type which was moreover excellent in workability, and may be applied to adhesion of wood and a chlorination vinyl sheet etc. In addition, it may be used the optimal also as the of-the-same-kind material of adherends, such as minerals materials, such as cellulose materials, such as plastics materials which performed the vinyl chloride film and the sheet, polystyrene, and surface treatment other than the above-mentioned adherend, such as polyethylene and polypropylene, paper, fiber, and wood, concrete, a slate, and a ** cull board, and an aluminum foil, or adhesives of dissimilar materials.

[0018]

[Example] Next, an example explains this invention.

[0019] example the polyvinyl alcohol of the degree % and the average degree of polymerization 1,500 of 88 mols of 1 saponification -- vinyl acetate -- receiving -- the 4.89 section (weight section and the following -- the same) polyfunctional monomer: triallyl isocyanurate 0.1 section -- using -- emulsion-polymerization method To 83% [of vinyl acetate], and ethylene 17%, and vinyl acetate, the toluene insoluble of polymer obtained 55% of resin solid contents 90% triallyl isocyanurate 0.1%, and pH obtained the ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer emulsion of 5.0. An anionic polyurethane emulsion and De Dis percoll KA-8584 [20-section] (the product made from Sumitomo Beyer Urethane, 50% of resin solid contents) were added by resin solid-content conversion to the resin solid-content 80 section of this emulsion, the toluene 3.7 section and the sodium polyacrylate 3 section were further added in this mixture 100 section, and the adhesives constituent was prepared. These adhesives are applied to a lauan plywood (2.5mm in JAS2 kind, thickness) at a rate of 110 g/m² (appearance). A chlorination vinyl sheet (0.2mm in half-hard grain doubling, thickness) is stuck, and it is 50kg/900cm². Decompressed, after pressing under a pressure and 23 degrees C for 24 hours, and a himself was made to recuperate for seven days, the vinyl chloride panel was created, and evaluation of following the (1) - (3) and measurement were performed. The result was shown in Table 1.

[0020] (1) 180-degree angle was performed at 23 degrees C of ordinary state adhesive strength, and the friction test was performed at 200 min/mm speed about the test piece of 25mm width of face.

[0021] (2) It examined by the same method as an ordinary state adhesion test, got wet after being under waterproof adhesive strength water under 23 degrees C for 24 hours.

[0022] (3) The test piece of 25mm width of face of heat-resistant creep nature was covered over 90-degree angle for the 500g load within 80-degree C oven, and it asked for the ablation length of the chlorination vinyl sheet of 1 hour after.

[0023] It carried out like the example 1 except having considered as the conditions shown in example 2 - example 5 table 1. However, in the example 3, the KEMITAITO DZ-22E(curing agent by Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 5 weight section was used for the compound 100 weight section of an example 1. The result was shown in Table 1.

[0024] It carried out like the example 1 except having considered as the conditions shown in one to example of comparison 3 table 1. The result was shown in Table 2.

[0025] A result shows the following thing. All the examples that satisfy the conditions of this invention show the result which should be satisfied in all evaluation criteria. On the other hand, even if it uses, not using a polyfunctional monomer, too little [a toluene insoluble] examples 1 and 2 of comparison and the example 3 of comparison with the excessive ratio of (A)/(B) are inferior to heat-resistant creep nature in each.

[0026]

[Table 1]

----- A fruit ** An example 1 2 3 4 5 (A) *1 Polyfunctional monomer (M) *2
 M1 M1 M1M1 M2 Weight ratio Ethylene / vinyl acetate *3 18/82 <-<-<- <- M/vinyl acetate 0.1/100
 0.2/100 0.1/100 0.1/100 0.1/100 Toluene insoluble wt% 90 92 90 90 79(A)/(B) pile quantitative-ratio *4
 80/20 80/20 70/30 80/20 80/20 evaluation Ordinary state adhesive strength kg / 2.5cm 4.3 4.1 4.4 4.1 4.0
 deck-watertight-luminaire adhesive strength kg / 2.5cm 1.6 1.3 1.4 2.6 1.3 Heat-resistant creep nature
 mm/hr 1 1 1 < 1 1 ----- [0027]

[Table 2]

	比	較	例
	1	2	3
(A) *1			
多官能性モノマー(M) *2	-	M1	M1
重量比			
エチレン/酢ビ*3	15/85	18/82	15/85
M/酢ビ	0/100	0.02/100	0.1/100
トルエン不溶分 wt%	53	60	90
(A)/(B) 重量比*4	83/17	80/20	95/5
評価			
常態接着力 kg/2.5cm	4.0	4.2	4.1
耐水接着力 kg/2.5cm	1.6	1.3	1.2
耐熱クリープ性 mm/hr	27	14	35

[0028] *1 (A) : ethylene-vinyl acetate-polyfunctional monomer system copolymer *2 Polyfunctional monomer (M)

M1:triallyl isocyanurate M2: -- diallyl-phthalate *3 vinyl acetate: -- vinyl acetate *4 (A) / (B) ratio: -- ethylene-vinyl acetate-polyfunctional -- a monomer system copolymer aqueous emulsion / anionic polyurethane aqueous emulsion weight ratio (solid-content criteria)

[0029]

[Effect of the Invention] It is the adhesives constituent which maintained to the high level with which it can fully be satisfied of an ordinary state adhesive property and a waterproof adhesive property, and raised heat-resistant creep nature by this invention, and was able to consist in the point of offering the adhesives constituent of the 1 liquid type which was moreover excellent in workability as explained above.

[Translation done.]